

Verzweigte Zucker, XXIII<sup>1)</sup>

## 1,4-Addition an Hex-1-enopyran-3-ulosen zu Oct-2-ulosonsäuren

Hans Paulsen\* und Hellmut Bünsch

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 6. Februar 1978

1,5-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden-2-desoxy-D-erythro-hex-1-en-3-ulose (**1**) reagiert mit 2-Lithio-1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (**2**) unter 1,4-Addition zu den Oct-2-ulosonsäuren **3** und **6**. In **6** wird die Konfiguration an C-6 während der Reaktion umgekehrt. Die Struktur von **6** wird durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Durch eine Folge von Reduktions- und Deblockierungsschritten werden aus **3** und **6** Oct-2-ulosen erhalten: aus **3** die *D*-allo- und *D*-gluco-**10** und **14**, aus **6** die *D*-talo- und *D*-ido-Verbindung **18** und **22**. Das Enon **1** reagiert mit Methylamin und Dimethylamin zu ringgeöffneten Enaminketonen **23** und **24**.

### Branched-chain Sugars, XXIII<sup>1)</sup>

#### Oct-2-ulosonic Acids via 1,4-Addition from Hex-1-enopyran-3-uloses

With ethyl 2-lithio-1,3-dithiolane-2-carboxylate (**2**) 1,5-anhydro-4,6-*O*-benzylidene-2-deoxy-D-erythro-hex-1-en-3-ulose (**1**) yields oct-2-ulosonic acids **3** and **6** via 1,4-addition. In **6** configuration of C-6 is inversed during reaction. The structure of **6** is established by X-ray analysis. By a sequence of reduction and deblocking steps oct-2-uloses are obtained: from **3** *D*-allo- and *D*-gluco-**10** and **14**, from **6** *D*-talo- and *D*-ido-compounds **18** and **22**. With methylamine and dimethylamine enone **1** yields ringopened enamino ketones **23** and **24**.

In vorhergehenden Untersuchungen konnten wir zeigen, daß bei Hex-2-enopyranosid-4-ulosen eine 1,4-Addition von Carbanionen möglich ist<sup>2,3)</sup>. Unter 1,4-Addition reagieren Lithium-Alkyle und 2-Lithio-1,3-dithiane bei Zusatz von Kupferiodid. Unter kupferfreien Bedingungen läßt sich in vorzüglicher Weise das von Schlessinger<sup>4)</sup> vorgeschlagene Reagenz 2-Lithio-1,3-dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (**2**) einsetzen, das stereoselektiv nur das 1,4-Additionsprodukt liefert. Hiermit ließen sich eine Reihe interessanter verzweigter Zucker synthetisieren<sup>2,3,5)</sup>. Wir haben jetzt überprüft, ob auch mit einer Hex-1-enopyran-3-ulose eine 1,4-Addition des Schlessinger-Reagenzes<sup>4)</sup> möglich ist. In diesem Falle würde man eine Reaktion an C-1 erwarten, die zu Sacchariden führen müßte, deren Kette um zwei C-Atome verlängert wäre. Die dabei erhaltenen Oct-2-ulosonsäuren wären Analoga zur 3-Desoxy-D-manno-oct-2-ulosonsäure (KDO)<sup>6)</sup>, einem

<sup>1)</sup> XXII. Mittel.: H. Paulsen und V. Sinnwell, Chem. Ber. 111, 879 (1978).

<sup>2)</sup> H. Paulsen und W. Koebnick, Chem. Ber. 110, 2127 (1977).

<sup>3)</sup> H. Paulsen und W. Koebnick, Carbohydr. Res. 56, 53 (1977).

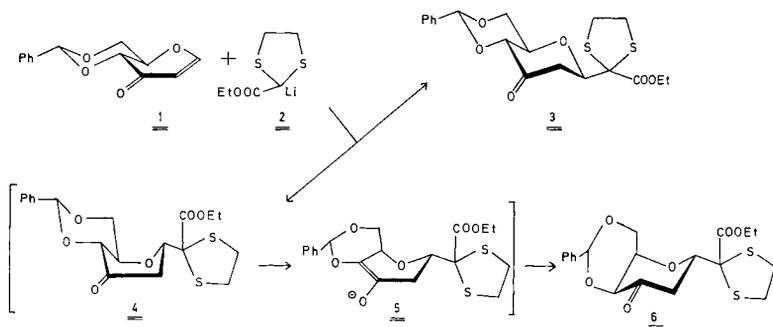
<sup>4)</sup> J. L. Herrmann, J. E. Richman und R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 2599.

<sup>5)</sup> H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell und W. Koebnick, Chem. Ber. 110, 2146 (1977).

<sup>6)</sup> M. A. Ghaleb, E. M. Levine und E. C. Heath, J. Biol. Chem. 241, 3207 (1966).

wichtigen Baustein von Lipopolysacchariden<sup>7)</sup>. Außerdem sind die zu erwartenden Additionsprodukte C-Glycoside, die zu C-Nucleosiden<sup>8)</sup> funktionalisiert werden könnten.

Als geeignetes Enon wählten wir die 1,5-Anhydro-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-D-erythro-hex-1-en-3-ulose (**1**), die durch Chromtrioxid-Oxidation aus dem entsprechenden Allal zugänglich ist<sup>9)</sup>. Bei der Umsetzung des mit Lithium-diisopropylamid metallierten 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylesters (**2**) mit dem Enon **1** werden zwei Additionsprodukte erhalten, die sich chromatographisch trennen lassen. Beide Substanzen sind 1,4-Additionsprodukte, da im NMR-Spektrum keine Vinylprotonen mehr auffindbar sind. Die NMR-Daten des zu kleinerem Anteil gebildeten Produktes sind am besten mit der Struktur **3** zu vereinbaren. Es treten zwei große Diaxialkopplungen von  $J_{3,4a} = 11.0$  und  $J_{6,7} = 9.6$  Hz auf. Für das Hauptprodukt wurde daher zunächst die Formel **4** angenommen, wengleich die gefundenen NMR-Daten sich nur sehr gezwungen mit der Struktur **4** vereinbaren lassen.



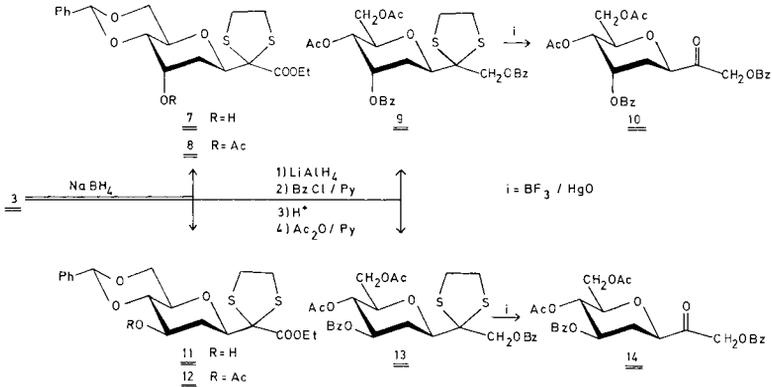
Die weiteren Umwandlungen und Strukturbeweise seien zuerst für das Isomere **3** diskutiert. Die Reduktion von **3** mit Natriumborhydrid liefert zwei isomere Alkohole **7** und **11** im Verhältnis 4:1, die durch Chromatographie trennbar sind. Zur besseren Deutung der NMR-Spektren werden beide Verbindungen acetyliert zu **8** und **12**. Trotzdem bereitet die NMR-Analyse Schwierigkeiten, da ein weit zu tiefem Feld verschobenes anomeres Proton in diesen Verbindungen nicht mehr vorhanden ist. Auch die 270-MHz-Spektren waren zum Teil nicht erster Ordnung zu lösen. In diesen Fällen wurden, unterstützt durch Doppelresonanzversuche, die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten nach der Methode der effektiven Larmor-Frequenzen berechnet und durch Spektrensimulation bestätigt. Für das in geringerer Menge anfallende Produkt ergibt sich danach die *D*-gluco-Konfiguration **12** in einer <sup>24</sup>C<sub>41</sub>-Konformation, in der alle Substituenten equatorial stehen. Dies folgt aus den großen Diaxialkopplungen von  $J_{3,4a} = 11.4$ ,  $J_{4a,5} = 11.2$ ,  $J_{5,6} = 9.3$ ,  $J_{6,7} = 9.2$  und  $J_{7,8a} = 10.5$  Hz. Das Hauptprodukt der Reduktion besitzt demnach die *D*-allo-Konfiguration **8**. Hiermit steht in bester Übereinstimmung, daß die Kopplungen  $J_{4a,5} = 2.6$  und  $J_{5,6} = 2.6$  Hz jetzt entsprechend kleine Werte aufweisen.

<sup>7)</sup> O. Lüderitz, Angew. Chem. **82**, 708 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 649 (1970).

<sup>8)</sup> R. J. Suhadolnik, Nucleoside Antibiotics, S. 354, Wiley + Sons, New York 1970.

<sup>9)</sup> P. M. Collins, Carbohydr. Res. **11**, 125 (1969).

Die Spaltung des Dithiolan-Ringes zum Keton war bei **8** und **12** mit allen bekannten Entschwefelungsreaktionen nicht möglich. In den meisten Fällen trat starke Zersetzung der Substanz ein, offenbar ausgelöst durch die zum Mercaptal-Rest benachbarte Carboxylat-Gruppierung. Aus diesem Grunde wurden die beiden Oct-2-ulosonsäuren **8** und **12** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in die beiden Oct-2-ulosen **9** und **13** umgewandelt.



Es ist zweckmäßig, die Ulose **3** direkt der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu unterwerfen, wobei die Keto-Gruppen und Carboxylat-Gruppen gleichzeitig reduziert werden. Anschließend wird benzoiliert zum Dibenzoat und die Benzyliden-Gruppe mit 50proz. Essigsäure abgespalten. Das Reaktionsgemisch läßt sich auf dieser Stufe chromatographisch in die Isomeren auftrennen. Die Nachacetylierung der einzelnen Komponenten ergibt dann **9** bzw. **13**. Die NMR-Spektren von **9** und **13** stimmen mit der angegebenen Struktur überein

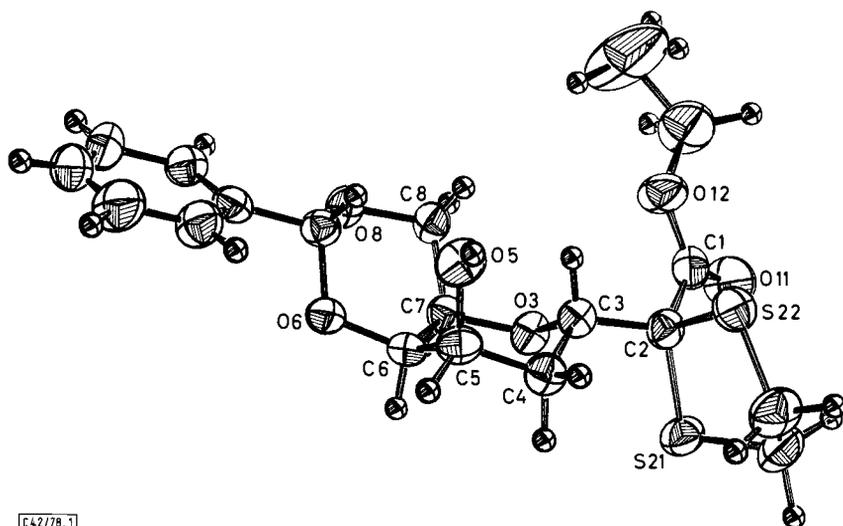
Die Entschwefelung von **9** und **13** gelingt mit  $\text{BF}_3/\text{HgO}$  in Acetonitril/Wasser. Die Reaktionsbedingungen sind allerdings ungewöhnlich, denn es ist 7- bis 10stündiges Erhitzen auf  $80^\circ\text{C}$  notwendig. Zu 50 bis 60% werden dann die freien Oct-2-ulosen **10** und **14** isoliert. Sie liefern beide das erwartete NMR-Spektrum.

Das bei der 1,4-Addition gebildete, zunächst als **4** angesprochene Hauptprodukt ließ sich ganz entsprechend wie **3** mit Natriumborhydrid reduzieren, wobei ein trennbares Gemisch zweier Alkohole im Verhältnis 2:1 entstand. Die NMR-Spektren beider Verbindungen ließen sich jedoch nur gezwungen mit den erwarteten Strukturen der Reduktionsprodukte von **4** in Übereinstimmung bringen. Man mußte eine Pyranose-Boot-Konformation annehmen. Die Kopplung  $J_{6,7} = 4.8$  bzw.  $7.6$  Hz erschien in jedem Fall zu niedrig. Es wurde daher von dem Hauptprodukt der Reduktion eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt<sup>10)</sup>.

In Abb. 1 ist die ermittelte Struktur mit Schwingungsellipsoiden wiedergegeben. Hieraus ist das überraschende Ergebnis zu entnehmen, daß die Konfiguration an C-6, an das *O*-Benzylidengruppe geknüpft ist, nicht mehr mit der Konfiguration im Ausgangsprodukt **1** übereinstimmt. Es liegt also die *D*-*talo*-Konfiguration **15** vor. Der Pyranosering nimmt

<sup>10)</sup> E. Rossmannith, K. H. Klaska, H. Paulsen und H. Bünsch, Acta Crystallogr., Sect. B, im Druck.

eine  ${}^1C_{4,4}$ -Konformation ein, an C-6 steht jetzt der Substituent äquatorial, während die Gruppe C-8 eine axiale Stellung einnehmen muß. Für das zweite, an C-5 epimere Reduktionsprodukt bleibt somit die *D-ido*-Konfiguration **19**.



C42/78, 1

Abb. 1. ORTEP-Plot von 3,7-Anhydro-6,8-*O*-benzyliden-4-desoxy-*D-talo*-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (**15**)

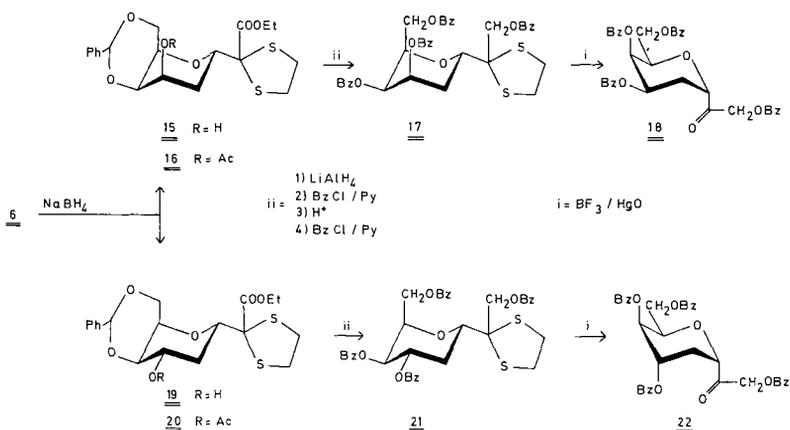
Hieraus ist aber zu schließen, daß das Hauptprodukt der 1,4-Addition nicht die Struktur **4**, sondern auch bereits die umgelagerte Struktur **6** besitzt, denn die Reduktion von **6** liefert **15** und **19**. Der konformationsbestimmende Faktor in **6** ist ohne Zweifel die raumerfüllende 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester-Gruppe, die wie eine *tert*-Butylgruppe bestrebt ist, sich immer äquatorial einzustellen und daher die Konformation des angegliederten Sechsrings bestimmt. Dieser sterische Effekt wurde in gleicher Weise bei einer Reihe von Methyl-1,3-dithian-Derivaten beobachtet<sup>1, 11)</sup>.

Über den Ablauf der 1,4-Additionsreaktion kann man daher folgende Vorstellung entwickeln: Der Angriff des Anions **2** auf das Enon **1** kann von oben oder unten erfolgen. Der Angriff von oben ist leicht behindert durch C-6 und den ankondensierten 1,3-Dioxan-Ring. Das durch diese Reaktion gebildete Produkt **3** tritt somit in geringerer Menge auf. Der bevorzugte Angriff sollte ungehindert von unten erfolgen und dann zum Hauptprodukt **6** führen. Das bei der Addition primär gebildete Lithium-4,5-enolat steht im Gleichgewicht mit dem Keton **4**. Die in axialer Stellung eingeführte 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester-Gruppe aber ist bestrebt, unter Sesselinversion des Pyranose-Ringes sich in die Äquatorialstellung zu bringen. Da jedoch eine *trans*-decalinartige Verknüpfung des bicyclischen Systems vorliegt, ist nur ein Ausweichen bis zur ungünstigen Bootform **4** möglich. Unter den alkalischen Bedingungen kann Enolisierung von **4** zum 5,6-Enol **5** eintreten. Eine Reprotonierung ergäbe dann die konformativ erheblich stabilere

<sup>11)</sup> H. Paulsen und H. Redlich, Chem. Ber. **107**, 2992 (1974).

Form **6**, jetzt mit *cis*-decalin-artiger Verknüpfung der beiden Ringe. Es ist verständlich, daß bei einer Gleichgewichtsreaktion zwischen **4** und **6** das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite von **6** liegt. Eine Konfigurationsumkehr in Nachbarschaft zu freien Keto-Gruppen ist in der Kohlenhydratchemie schon an verschiedenen Beispielen beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung werden durch Acetylierung **15** in **16** und **19** in **20** überführt. Die Spektren von **16** und **20** stimmen jetzt viel besser mit den angegebenen Strukturen überein. Vor allen Dingen läßt sich jetzt, nach Konfigurationsumkehr, die kleine Kopplung  $J_{6,7}$  gut erklären. In **20** findet man die erwarteten drei Diaxialkopplungen  $J_{3,4a} = 11,8$ ,  $J_{4a,5} = 11,8$  und  $J_{5,6} = 10,2$  Hz. In **16** ist nur die Diaxialkopplung  $J_{3,4a} = 8,4$  Hz vorhanden. Die anderen Kopplungen sind klein.



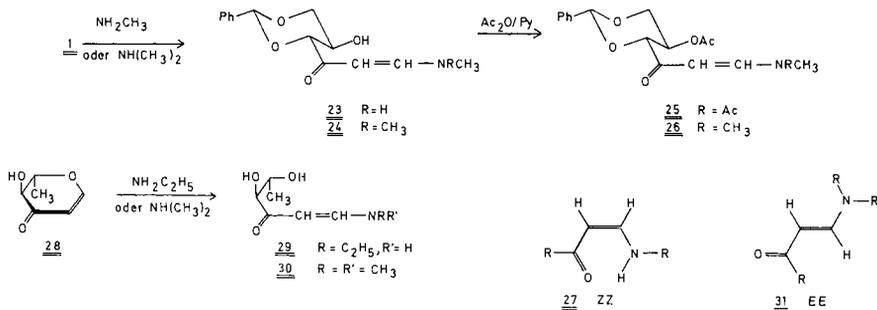
Zur Entschwefelung mußten **15** und **19** ebenso wie die Isomeren **7** und **11** zu den entsprechenden Oct-2-losen reduziert werden. Sowohl bei **15** als auch bei **19** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid die Carboxylat-Gruppe zum Alkohol reduziert und anschließend benzyliert. Saure Abspaltung der Benzyliden-Gruppe und anschließende Perbenzoylierung führte zu den beiden Tetrabenzoaten **17** und **21**. Es ist auch möglich, das Keton **6** direkt mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren. Aus dem Gemisch der entstandenen Dirole ist jedoch nur das *D-talo*-Isomere isolierbar, das als Diacetat charakterisiert wurde. Die NMR-Daten von **17** und **21** stimmen mit den Strukturen überein. Die Entschwefelung von **17** und **21** erfolgte unter gleichen Bedingungen wie bei **9** und **13**. Die Reaktionszeiten waren allerdings noch länger und betragen bis zu 3 Tagen. Als Produkte wurden die Oct-2-losen **18** und **22** isoliert.

In einem Vergleichsversuch wurde ferner das Enon **1** auch mit dem 2-Lithio-1,3-dithian-2-carbonsäure-ethylester unter entsprechenden Bedingungen umgesetzt. Auch hier tritt nur 1,4-Addition ein, entsprechend werden zwei Additionsprodukte erhalten. Das Hauptprodukt ließ sich isolieren. Es zeigte ein NMR-Spektrum, das mit dem von **6** weitgehend übereinstimmt. Es wird daher angenommen, daß auch hier das **6** entsprechende Umlagerungsprodukt als Hauptprodukt entsteht. Es unterscheidet sich von **6** nur durch Anwesenheit eines 1,3-Dithian- an Stelle eines 1,3-Dithiolan-Ringes.

## Addition von Aminen an Hex-1-enopyran-3-ulosen

Es wurde ferner geprüft, ob Additionsreaktionen an das Enon **1** auch mit weiteren nucleophilen Reagenzien möglich sind. Mit Methanol und Ethanol unter Alkali-Katalyse erhält man die entsprechenden Glycoside als Anomerengemisch. Diese Reaktion ist jedoch nur auf die reaktionsfähigen einfachen Alkohole beschränkt und kann nicht zur Disaccharid-Synthese herangezogen werden. Mit Natrium-2-methylmalonsäure-diethylester oder Natrium-2-acetamidomalonsäure-diethylester ergibt **1** kein Additionsprodukt. Nach längerer Reaktionszeit tritt Zersetzung ein. Sehr leicht und einheitlich reagieren dagegen Amine mit **1**. Von Aminen ist auch bekannt, daß sie gut für eine 1,4-Addition herangezogen werden können.

Mit Methylamin oder Dimethylamin reagiert **1** in Tetrahydrofuran/Wasser bei Raumtemp. in 30 min praktisch quantitativ zu kristallisierten Produkten. In den NMR-Spektren werden Vinylprotonen gefunden. Die große Kopplung  $J_{1,2} = 12.7$  Hz bei dem Dimethylamin-Additionsprodukt ist jedoch unvereinbar mit der Struktur eines cyclischen Glycals. Im UV-Spektrum findet sich ein Maximum bei  $\lambda = 316$  nm ( $\lg \epsilon = 4.3$ ). Dieser Befund spricht für ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes  $\beta$ -Aminoketon. Demnach wäre der Pyranose-Ring geöffnet worden und den Additionsprodukten mit Methylamin und Dimethylamin kämen die Konstitutionen **23** und **24** zu. Bei Ringöffnung müßte aber die 5-OH-Gruppe freigesetzt und damit acetylierbar sein. Durch Acetylierung von **23** erhält man in der Tat die Diacetylverbindung **25**. Die Acetylierung von **24** liefert entsprechend das Monoacetat **26**. Bei beiden Acetylierungsprodukten wird das 5-H-Signal charakteristisch um 1 ppm zu tieferem Feld verschoben, so daß an der offenkettigen Struktur mit freier 5-OH-Gruppe in **23** und **24** kein Zweifel besteht. 1-H von **23** zeigt ein doppeltes Dublett durch Kopplung mit 2-H und dem am Stickstoff gebundenen Proton. Bei Acetylierung entsteht hier ein Dublett, da in **25** an dieser Stelle der Stickstoff ebenfalls acetyliert wird.



Als weiteres Enon wurde **28** mit Ethylamin und Dimethylamin umgesetzt. Die Reaktion verläuft analog und liefert die beiden Addukte **29** und **30**. Diese Produkte sind allerdings äußerst labil. Sie konnten aber einwandfrei NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Bei **23** und **29** findet man für die Kopplung  $J_{1,2}$  einen Wert von 7.3 Hz. Dies entspräche einer *cis*-Anordnung der beiden vinylischen Protonen. **23** und **29** dürften daher bevorzugt in der *ZZ*-Form **27** vorliegen. Dies entspricht den Aussagen von *Dabrowski*<sup>12)</sup>, der an etlichen Beispielen zeigen konnte, daß Enaminoketone, die noch ein Proton am Stick-

<sup>12)</sup> *J. Dabrowski* und *K. Kamienska-Trela*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2826 (1976).

stoff tragen, in unpolaren Solventien die ZZ-Form bevorzugen, denn hier besteht die Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbindung.

Die Komponenten **24**, **25**, **26** und **30** weisen dagegen für die Kopplung  $J_{1,2}$  Werte von 12.3 bis 13.7 Hz auf. Hier sollte demnach eine *trans*-Anordnung der vinylicischen Protonen vorliegen. Da das Signal von 1-H bei allen genannten Verbindungen gegenüber **23** und **29** erheblich zu tiefem Feld verschoben ist, dürfte bei dieser Verbindungsgruppe die *EE*-Form **31** bevorzugt sein. Bei dieser Form ist eine Tieffeldverschiebung von 1-H durch die Anisotropie-Wirkung der Carbonyl-Gruppe zu erwarten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung bei diesen Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn B. Klatte danken wir für die Mitarbeit an einem Teil der Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden dünn-schichtchromatographisch auf Aluminiumfertigfolien (Merck) mit Kieselgel GF<sub>254</sub> verfolgt. Anfärbung: 0.2proz. Lösung von Naphthoresorcin in Ethanol/2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) und Anilin/Diphenylamin in Ethanol/Phosphorsäure. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck) und Sephadex LH 20 (Pharmacia). Präparative Schichtchromatographie: Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> (Merck). NMR: Bruker WH 270 und Perkin-Elmer R 32, innerer Standard TMS. UV: Perkin-Elmer 137. Optische Drehung: Perkin-Elmer 241 (1 dm/1 cm<sup>-3</sup>-Küvetten). Schmelzpunkte auf dem Leitz-Heiztischmikroskop (unkorrigiert).

3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-ribo-oct-2,5-diulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (**3**) und 3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-lyxo-oct-2,5-diulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (**6**): 1.0 ml Diisopropylamin (7 mmol) wurden unter Stickstoff auf 0°C gekühlt und mit 4.4 ml einer 1.5 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (6.6 mmol) versetzt. Nach 10 min wurden 5 ml absol. THF zugegeben und weitere 10 min bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf -78°C gekühlt. Danach wurden 1.07 g 1,3-Dithiolan-2-carbonsäure-ethylester (6.0 mmol) in 4 ml absol. THF während 30 min zugetropft und weitere 30 min bei derselben Temp. gerührt. Nun wurde eine Lösung von 1.4 g <sup>19</sup>(6 mmol) in 15 ml THF während 30 min zugetropft, weitere 1.5 h gerührt, 5 g Ammoniumchlorid zugegeben und der gesamte Ansatz auf 100 ml einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung gegeben. Die Reaktionsprodukte wurden mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Im DC, Laufmittel Essigester/n-Hexan (1:2), waren zwei Hauptprodukte zu erkennen,  $R_F = 0.37$  (**6**) und  $R_F = 0.27$  (**3**). Das Gemisch wurde über eine Kieselgelsäule, Elutionsmittel Essigester/Hexan (1:2), getrennt und die Substanzen aus Ether/Hexan kristallisiert.

**3**: Ausb. 310 mg (13%), Schmp. 160–161°C.  $[\alpha]_D^{25} = -19.4^\circ$  ( $c = 0.5$  in CHCl<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3-H δ = 4.74 dd, 4<sub>a</sub>-H 2.98 ddd, 4<sub>c</sub>-H 3.11 dd, 6-H 4.28 d, 7-H 3.72 dt, 8<sub>a</sub>-H 3.83 t, 8<sub>c</sub>-H 4.34 dd, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 1.30 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 4.16–4.38 m, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S 3.16–3.50 m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH 5.56 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.32–7.57 m;  $J_{3,4a} = 11.0$ ,  $J_{3,4c} = 3.3$ ,  $J_{4a,4c} = 14.2$ ,  $J_{6,7} = 9.6$ ,  $J_{7,8a} = 9.9$ ,  $J_{7,8c} = 4.4$ ,  $J_{8a,8c} = 9.9$ ,  $J_{4a,6} = 1.2$  Hz.

**6**: Ausb. 920 mg (37%), Schmp. 124–126°C.  $[\alpha]_D^{28} = -2.6^\circ$  ( $c = 2.8$  in CHCl<sub>3</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3-H δ = 4.80 dd, 4<sub>a</sub>-H 3.07 dd, 4<sub>c</sub>-H 3.02 dd, 6-H 4.80 d, 7-H 4.68 ddd, 8<sub>a</sub>-H 3.97 t, 8<sub>c</sub>-H 4.13 dd, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> = 1.32 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 4.18–4.38 m, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S 3.16 bis 3.48 m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH 5.75 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.33–7.57 m;  $J_{3,4a} = 11.6$ ,  $J_{3,4c} = 2.1$ ,  $J_{4a,4c} = 13.6$ ,  $J_{6,7} = 7.4$ ,  $J_{7,8a} = 11.0$ ,  $J_{7,8c} = 5.4$ ,  $J_{8a,8c} = 11.0$ ,  $J_{CH_2,CH_3} = 7.1$  Hz.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (410.5) Ber. C 55.59 H 5.40 S 15.62

**3**: Gef. C 55.32 H 5.39 S 15.51

**6**: Gef. C 55.57 H 5.46 S 15.65

3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-allo-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (7) und 3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-gluco-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (11): Zu 100 mg **3** (0.24 mmol) in 7 ml THF wurden 5 ml Ethanol, 2 ml Wasser und 20 mg Natriumborhydrid gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. war die Reduktion beendet, zur Lösung wurde 1 g Ammoniumchlorid gegeben, auf die Hälfte des Lösungsvolumens eingeeengt, 10 ml Wasser zugegeben und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Produkte wurden säulenchromatographisch, Elutionsmittel Ether/Hexan (2:1), getrennt und aus Ether/Hexan kristallisiert.

7: Ausb. 58 mg (58%), Sirup,  $[\alpha]_D^{25} = 49.1^\circ$  ( $c = 0.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

11: Ausb. 14 mg (14%), Sirup,  $[\alpha]_D^{25} = 23.5^\circ$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$  (412.5) Ber. C 55.32 H 5.86 S 15.55

7: Gef. C 55.39 H 5.91 S 15.38

11: Gef. C 55.41 H 5.84 S 15.43

5-O-Acetyl-3,7-anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-allo-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (8): 12 mg **7** (0.03 mmol) wurden mit Acetanhydrid/Pyridin innerhalb von 12 h acetyliert und nach dem üblichen Verfahren aufgearbeitet. Ausb. 12.2 mg (92%), Sirup,  $[\alpha]_D^{25} = 47.6^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3-H  $\delta = 4.56$  m, 4<sub>a</sub>-H 2.24 m, 4<sub>c</sub>-H 2.40 m, 5-H 5.50 m, 6-H 3.67 dd, 7-H 3.97 m, 8<sub>a</sub>-H 3.68 t, 8<sub>c</sub>-H 4.24 dd,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.31 t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  4.16–4.38 m,  $\text{COCH}_3$  2.16 s, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 3.15–3.41 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ –CH 5.53 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.32–7.58 m;  $J_{3,4a} = 11.2$ ,  $J_{3,4c} = 2.5$ ,  $J_{4a,4c} = 14.4$ ,  $J_{4a,5} = 2.6$ ,  $J_{4c,5} = 3.5$ ,  $J_{5,6} = 2.6$ ,  $J_{6,7} = 9.8$ ,  $J_{7,8a} = 10.1$ ,  $J_{7,8c} = 5.0$ ,  $J_{8a,8c} = 10.2$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.1$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}_2$  (454.6) Ber. C 55.49 H 5.77 S 14.11 Gef. C 55.41 H 5.81 S 14.02

5-O-Acetyl-3,7-anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-gluco-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (12): 45 mg **11** (0.11 mmol) wurden analog zur Darstellung von **8** acetyliert. Ausb. 47.1 mg (95%), Sirup.  $[\alpha]_D^{25} = 21.2^\circ$  ( $c = 2.3$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3-H  $\delta = 4.38$  dd, 4<sub>a</sub>-H 1.99 m, 4<sub>c</sub>-H 2.63 m, 5-H 5.16 m, 6-H 3.63 t, 7-H 3.50 m, 8<sub>a</sub>-H 3.73 t, 8<sub>c</sub>-H 4.17 dd,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.29 t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  4.14–4.29 m,  $\text{COCH}_3$  2.07 s, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 3.18–3.41 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ –CH 5.16 s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.31–7.51 m;  $J_{3,4a} = 11.4$ ,  $J_{3,4c} = 2.2$ ,  $J_{4a,4c} = 12.5$ ,  $J_{4a,5} = 11.2$ ,  $J_{4c,5} = 5.3$ ,  $J_{5,6} = 9.3$ ,  $J_{6,7} = 9.2$ ,  $J_{7,8a} = 10.5$ ,  $J_{7,8c} = 4.8$ ,  $J_{8a,8c} = 10.2$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.0$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}_2$  (454.6) Ber. C 55.49 H 5.77 S 14.11 Gef. C 55.52 H 5.85 S 14.17

6,8-Di-O-acetyl-3,7-anhydro-1,5-di-O-benzoyl-4-desoxy-D-allo-oct-2-ulose-2-ethylendithioacetal (9) und 6,8-Di-O-acetyl-3,7-anhydro-1,5-di-O-benzoyl-4-desoxy-D-gluco-oct-2-ulose-2-ethylendithioacetal (13): 100 mg **3** (0.24 mmol) in 10 ml absol. THF wurden mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$  bei Raumtemp. gerührt. Nach 30 min wurden 10 ml Aceton zugegeben und weitere 30 min gerührt. Der Ansatz wurde zentrifugiert, die klare Lösung i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Anschließend wurden die Produkte im Standardverfahren mit Benzoylchlorid/Pyridin benzyliert. Das Produktgemisch wurde in 20 ml Methanol gelöst, 15 ml 50 proz. Essigsäure zugegeben und 12 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt und das Gemisch über eine Kieselgelsäule, Elutionsmittel Essigester/Hexan (1:2), getrennt. Das Hauptprodukt,  $R_F = 0.14$ , DC Essigester/Hexan (1:1), wurde im üblichen Verfahren nachacetyliert zu **9**, die Acetylierung des Nebenproduktes,  $R_F = 0.22$ , DC Essigester/Hexan (1:1), lieferte **13**.

**9:** Ausb. 34.1 mg (24%, bez. auf **3**), Sirup,  $[\alpha]_D^{28} = 23.8^\circ$  ( $c = 1.7$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.65$  d, 1'-H 5.25 d, 3-H 4.61 dd,  $4_a\text{-H}$  2.12 m,  $4_c\text{-H}$  2.26 m, 5-H 6.02 m, 6-H 5.09 m, 7-H, 8-H, 8'-H 4.13–4.26 m,  $\text{COCH}_3$  1.59 s und 1.71 s, S– $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$  2.43–2.55,  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.99–7.20 m und 8.08–8.24 m;  $J_{1,1'} = 10.9$ ,  $J_{3,4a} = 11.2$ ,  $J_{3,4c} = 2.2$ ,  $J_{4a,4c} = 14.2$ ,  $J_{4a,5} = 2.6$ ,  $J_{4c,5} = 3.6$ ,  $J_{5,6} = 2.9$  Hz.

**13:** Ausb. 24.2 mg (17%, bez. auf **3**),  $[\alpha]_D^{28} = 7.4^\circ$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 4.48$  d, 1'-H 4.88 d, 3-H 4.08 dd,  $4_a\text{-H}$  2.23 m,  $4_c\text{-H}$  2.77 m, 5-H 5.32 m, 6-H 5.19 t, 7-H 3.67 m, 8-H 4.14 dd, 8'-H 4.20 dd,  $\text{COCH}_3$  1.94 s und 2.03 s, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S}$  3.39–3.56 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.36–7.67 m und 7.97–8.09 m;  $J_{1,1'} = 11.0$ ,  $J_{3,4a} = 11.2$ ,  $J_{3,4c} = 1.9$ ,  $J_{4a,4c} = 12.3$ ,  $J_{4a,5} = 11.1$ ,  $J_{4c,5} = 5.1$ ,  $J_{5,6} = 9.5$ ,  $J_{6,7} = 9.7$ ,  $J_{7,8} = 2.5$ ,  $J_{7,8'} = 5.5$ ,  $J_{8,8'} = 12.1$  Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{S}_2$  (574.7) Ber. C 58.52 H 5.26

**9:** Gef. C 58.29 H 5.17

**13:** Gef. C 58.34 H 5.19

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Entschwefelung der Ethylendithioacetale **9**, **13**, **17** und **21**:* Die Ulosen wurden in 80proz. wäßrigem Acetonitril, 0.75 ml je mg Ulose, gelöst, mit 4 molarem Überschuß Bortrifluorid-Etherat und 10fachem Überschuß Quecksilberoxid versetzt und die Lösung zum Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Natriumhydrogencarbonat gepuffert, die Lösung zentrifugiert, mit Chloroform verdünnt und mehrfach mit Wasser, 1 N KI-Lösung sowie wiederum mit Wasser gewaschen, daraufhin über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeignet.

*6,8-Di-O-acetyl-3,7-anhydro-1,5-di-O-benzoyl-4-desoxy-D-allo-oct-2-ulose (**10**):* Zur Entschwefelung wurden 25.2 mg **9** (0.044 mmol) eingesetzt. Nach 7 h waren nach dem DC, Laufmittel Toluol/Essigester (9:1), ca. 60–70% umgesetzt. Der Ansatz wurde aufgearbeitet, die Reinigung erfolgte durch Plattentrennung, Laufmittel Toluol/Essigester (9:1). Ausb. 11.8 mg (54%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = +36.8^\circ$  ( $c = 0.6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 5.06$  d, 1'-H 5.2 d, 3-H 4.15,  $4_c\text{-H}$  1.94 m, 5-H 5.74 m, 6-H 4.95 dd, 7-H 3.83 m, 8-H 4.19 dd, 8'-H 4.29 dd,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.01–7.24 und 8.02–8.31 m,  $\text{COCH}_3$  1.59 s, 1.71 s;  $J_{1,1'} = 17.9$ ,  $J_{3,4a} = 11.8$ ,  $J_{3,4c} = 2.7$ ,  $J_{4a,4c} = 14.7$ ,  $J_{4a,5} = 2.6$ ,  $J_{4c,5} = 3.7$ ,  $J_{5,6} = 2.9$ ,  $J_{6,7} = 10.4$ ,  $J_{7,8} = 1.5$ ,  $J_{7,8'} = 4.8$ ,  $J_{8,8'} = 12.1$  Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$  (498.5) Ber. C 62.65 H 5.26 Gef. C 62.81 H 5.33

*6,8-Di-O-acetyl-3,7-anhydro-1,5-di-O-benzoyl-4-desoxy-D-gluco-oct-2-ulose (**14**):* 23.8 mg **13** (0.041 mmol) wurden zur Entschwefelung eingesetzt. Nach 9 h Reaktionszeit waren ca. 50% Umsatz erreicht, die Reaktion wurde abgebrochen, der Ansatz aufgearbeitet und das Gemisch aus Edukt und entschwefelter Ulose erneut eingesetzt. Nach weiteren 4 h Reaktionszeit wurde abgebrochen, aufgearbeitet wie oben angegeben und das Produkt durch Trennung über eine Kieselgelplatte, Laufmittel Toluol/Essigester (9:1), gereinigt. Ausb. 11.1 mg (54%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = 9.5^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.98$  d, 1'-H 5.01 d, 3-H 3.37 dd,  $4_c\text{-H}$  2.40 m, 5-H 5.15 m, 6-H 5.26 dd, 7-H 3.08 m, 8-H 3.98 dd, 8'-H 4.30 dd,  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.99–7.21 m und 8.10–8.27 m,  $\text{COCH}_3$  1.57 s, 1.80 s;  $J_{1,1'} = 17.8$ ,  $J_{3,4a} = 12.0$ ,  $J_{3,4c} = 2.4$ ,  $J_{4a,4c} = 12.8$ ,  $J_{4a,5} = 10.9$ ,  $J_{4c,5} = 5.0$ ,  $J_{5,6} = 9.5$ ,  $J_{6,7} = 9.9$ ,  $J_{7,8} = 2.1$ ,  $J_{7,8'} = 4.6$ ,  $J_{8,8'} = 12.4$  Hz.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$  (498.5) Ber. C 62.65 H 5.26 Gef. C 62.77 H 5.29

*3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-talo-oct-2-uloson-säure-ethylester-2-ethylendithioacetal (**15**) und 3,7-Anhydro-6,8-O-benzyliden-4-desoxy-D-ido-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (**19**):* 500 mg **6** (1.2 mmol) wurden analog **3** mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Durch fraktionierende Kristallisation aus Ether/Hexan konnten 70 mg **15** rein erhalten werden, der Rest wurde säulen-chromatographisch mit Ether/Hexan (2:1) als Elutionsmittel getrennt. DC Ether/Hexan (1:1).

15: Ausb. 250 mg (50%), Schmp. 141–143°C.  $[\alpha]_D^{25} = -32.6^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

19: Ausb. 130 mg (26%), Schmp. 53–54°C.  $[\alpha]_D^{25} = -3.9^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$  (412.5) Ber. C 55.32 H 5.86 S 15.55

15: Gef. C 55.43 H 5.92 S 15.77

19: Gef. C 55.41 H 5.93 S 15.69

5-*O*-Acetyl-3,7-anhydro-6,8-*O*-benzyliden-4-desoxy-*D*-talo-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylendithioacetal (16): 25 mg 15 (0.06 mmol) wurden mit Acetanhydrid/Pyridin versetzt und nach dem Standard-Verfahren aufgearbeitet. Ausb. 26.0 mg (94%), Sirup,  $[\alpha]_D = 2.6^\circ$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3-H  $\delta = 5.20$  m, 4<sub>a</sub>-H 2.43 m, 4<sub>e</sub>-H 2.48 m, 5-H 5.57 m, 6-H 3.99 dd, 7-H 3.92 m, 8-H 3.82 dd, 8'-H 4.13 dd,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  0.99 t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  3.96–4.16 m,  $\text{COCH}_3$  1.66 s, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 2.56–3.01 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ –CH 6.21 s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.08–7.26 m und 7.51–7.61 m;  $J_{3,4a} = 8.4$ ,  $J_{3,4e} = 4.8$ ,  $J_{4a,4e} = 13.7$ ,  $J_{4a,5} = 5.1$ ,  $J_{4e,5} = 7.1$ ,  $J_{5,6} = 3.4$ ,  $J_{6,7} = 4.8$ ,  $J_{7,8} = 4.9$ ,  $J_{7,8'} = 7.2$ ,  $J_{8,8'} = 11.0$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.1$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}_2$  (454.6) Ber. C 55.49 H 5.77 S 14.11 Gef. C 55.58 H 5.74 S 14.26

3,7-Anhydro-1,5,6,8-tetra-*O*-benzoyl-4-desoxy-*D*-talo-oct-2-ulose-2-ethylendithioacetal (17): 75 mg 15 (0.2 mmol) in 10 ml absol. THF wurden 30 min bei Raumtemp. mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$  gerührt. Anschließend wurden 10 ml Aceton zugegeben und weitere 30 min gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Das Rohprodukt wurde mit Benzoylchlorid/Pyridin im Standardverfahren zum Dibenzooat umgesetzt, das in 15 ml Methanol gelöst und mit 30 ml 50proz. Essigsäure 5 Tage lang bei Raumtemp. behandelt wurde. Die Lösung wurde zur Trockne eingeeengt und mit Benzoylchlorid/Pyridin zum Tetrabenzooat 17 umgesetzt. Das Produkt wurde chromatographisch über Sephadex LH 20 mit Methanol als Elutionsmittel gereinigt. DC:  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$  (9:1). Ausb. 42.1 mg (33%), Sirup.  $[\alpha]_D^{25} = 21.9^\circ$  ( $c = 2.1$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.79$  d, 1'-H 5.09 d, 3-H = 4.95 m, 4<sub>a</sub>-H 2.33 m, 4<sub>e</sub>-H 2.48 m, 5-H 6.05 m, 6-H 5.58 m, 7-H 4.66 m, 8-H 4.57 m, 8'-H 5.56 m, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 2.46–2.65 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.81–7.36 m und 7.93–8.36 m,  $J_{1,1'} = 10.9$ ,  $J_{3,4a} = 10.5$ ,  $J_{3,4e} = 2.6$ ,  $J_{4a,4e} = 14.2$ ,  $J_{4a,5} = 3.4$ ,  $J_{4e,5} = 4.2$ ,  $J_{5,6} = 3.6$ ,  $J_{6,7} = 6.6$ ,  $J_{7,8} = 2.9$ ,  $J_{7,8'} = 9.6$ ,  $J_{8,8'} = 12.2$  Hz.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{S}_2$  (698.8) Ber. C 65.31 H 4.90 Gef. C 65.14 H 4.76

1,5-Di-*O*-acetyl-3,7-anhydro-6,8-*O*-benzyliden-4-desoxy-*D*-talo-oct-2-ulose-2-ethylendithioacetal: 100 mg 6 (0.24 mmol) in 10 ml absol. THF wurden mit 10 mg Lithiumaluminiumhydrid reduziert und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ein Gemisch zweier Octulosen wurde erhalten, aus dem 56 mg des Hauptproduktes durch Kristallisation aus Chloroform erhalten werden konnten, der übrige Teil war auch durch Säulenchromatographie nicht zu trennen. Zur Identifizierung wurde nachacetyliert. Ausb. 66.3 mg (60%), Sirup,  $[\alpha]_D^{25} = 5.4^\circ$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.44$  d, 1'-H 4.94 d, 3-H 4.85 m, 4-H, 4'-H 2.47 mc, 5-H 5.51, 6-H, 7-H, 8-H, 8'-H 3.62–3.73 m und 3.90–4.02 m,  $\text{COCH}_3$  1.67 s und 1.74 s, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 2.51–2.66 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ –CH 6.20 s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.08–7.26 m und 7.53–7.60 m;  $J_{1,1'} = 10.9$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}_2$  (454.6) Ber. C 55.49 H 5.77 S 14.11 Gef. C 55.33 H 5.83 S 13.93

3,7-Anhydro-1,5,6,8-tetra-*O*-benzoyl-4-desoxy-*D*-talo-oct-2-ulose (18): 35 mg 17 (0.05 mmol) wurden zur Entschwefelung eingesetzt. DC: Toluol/Essigester (9:1). Ausb. 24.1 mg (77%), Sirup.  $[\alpha]_D^{25} = 13.0^\circ$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.83$  d, 1'-H 5.19 d, 3-H 4.26 dd, 4<sub>a</sub>-H = 2.17 m, 4<sub>e</sub>-H 2.32 m, 5-H 5.50 m, 6-H 5.64 dd, 7-H 3.91 m, 8-H 4.15 dd, 8'-H 4.87 dd,  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.85–7.21 m, 7.98–8.28 m;  $J_{1,1'} = 17.5$ ,  $J_{3,4a} = 5.4$ ,  $J_{3,4e} = 3.4$ ,  $J_{4a,4e} = 13.3$ ,  $J_{4a,5} = 10.5$ ,  $J_{4e,5} = 4.8$ ,  $J_{5,6} = 2.9$ ,  $J_{6,7} = 2.0$ ,  $J_{7,8} = 4.0$ ,  $J_{7,8'} = 8.0$ ,  $J_{8,8'} = 11.7$  Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  (622.6) Ber. C 69.45 H 4.86 Gef. C 69.21 H 4.69

5-*O*-Acetyl-3,7-anhydro-6,8-*O*-benzyliden-4-desoxy-*D*-ido-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylen-dithioacetal (**20**): 20 mg **19** (0.05 mmol) wurden analog **16** acetyliert. Ausb. 21.5 mg (98%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = -23.7^\circ$  ( $c = 1.0$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3-H  $\delta = 4.38$  dd, 4<sub>a</sub>-H 2.11 m, 5-H = 5.92 m, 6-H 4.07 dd, 7-H 4.25 m, 8-H 3.59 t, 8'-H 3.88 dd,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  0.93 t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  3.80–4.10 m, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 2.49–2.98 m,  $\text{COCH}_3$  1.62 s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ –CH 5.91 s,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.06–7.26 m;  $J_{3,4a} = 11.8$ ,  $J_{3,4c} = 1.7$ ,  $J_{4a,4c} = 12.3$ ,  $J_{4a,5} = 11.8$ ,  $J_{4c,5} = 4.9$ ,  $J_{5,6} = 10.2$ ,  $J_{6,7} = 6.7$ ,  $J_{7,8} = 11.2$ ,  $J_{7,8'} = 5.9$ ,  $J_{8,8'} = 11.4$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.2$  Hz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{S}_2$  (454.6) Ber. C 55.49 H 5.77 S 14.11 Gef. C 55.38 H 5.72 S 13.98

5,6,8-*Tri-O*-acetyl-3,7-anhydro-4-desoxy-*D*-ido-oct-2-ulosonsäure-ethylester-2-ethylen-dithioacetal: 20 mg **19** (0.05 mmol) in 2 ml Methanol wurden mit 4 ml 50proz. wäßriger Essigsäure versetzt. Nach 60 h bei Raumtemp. war die Reaktion beendet, das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mehrfach mit Toluol abgezogen. Nun wurden 4 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Nach Standardaufarbeitung wurde ein leicht gelblicher Sirup erhalten. DC: Chloroform/Aceton (1:1). Ausb. 15.2 mg (70%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = -41.2^\circ$  ( $c = 0.7$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3-H  $\delta = 4.58$  dd, 4<sub>e</sub>-H 2.55 m, 5-H 5.27 m, 6-H 5.11 dd, 7-H, 8-H, 8'-H 4.12–4.33 und 4.37–4.52 m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.29 t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  4.18–4.33 m,  $\text{COCH}_3$  2.05 s, 2.06 s 2.10 s;  $J_{3,4a} = 11.8$ ,  $J_{3,4c} = 2.3$ ,  $J_{4a,4c} = 12.4$ ,  $J_{4a,5} = 11.3$ ,  $J_{4c,5} = 5.2$ ,  $J_{5,6} = 10.0$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.1$  Hz.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{S}_2$  (450.5) Ber. C 47.99 H 5.82 Gef. C 47.73 H 5.74

3,7-Anhydro-1,5,6,8-tetra-*O*-benzoyl-4-desoxy-*D*-ido-oct-2-ulose-2-ethylen-dithioacetal (**21**): 115 mg **19** (0.28 mmol) wurden analog der Darstellung von **17** umgesetzt. Ausb. 67.4 mg (35%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = 33.6^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 1-H  $\delta = 4.82$  d, 1'-H 5.10 d, 3-H 4.76 dd, 4<sub>e</sub>-H 3.04 m, 5-H 6.10 m, 6-H 5.95 m, 7-H 4.69 m, 8-H 4.47 m, 8'-H 4.85 m, S– $\text{CH}_2\text{CH}_2$ –S 2.31–2.65 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.81–7.23 m und 7.97–8.24 m;  $J_{1,1'} = 11.0$ ,  $J_{3,4a} = 11.5$ ,  $J_{3,4c} = 1.8$ ,  $J_{4a,4c} = 12.2$ ,  $J_{4a,5} = 11.2$ ,  $J_{4c,5} = 5.2$ ,  $J_{5,6} = 10.0$ ,  $J_{6,7} = 6.1$ ,  $J_{7,8} = 3.0$ ,  $J_{7,8'} = 8.1$ ,  $J_{8,8'} = 12.2$  Hz.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{S}_2$  (698.8) Ber. C 65.31 H 4.90 Gef. C 65.22 H 4.81

3,7-Anhydro-1,5,6,8-tetra-*O*-benzoyl-4-desoxy-*D*-ido-oct-2-ulose (**22**): Zur Entschwefelung wurden 35 mg **21** (0.05 mmol) eingesetzt. Nach 11 h mußte aufgearbeitet werden, obwohl nach DC weniger als 50% umgesetzt waren. Das Gemisch wurde erneut eingesetzt und weitere 7 h behandelt, anschließend aufgearbeitet. Nach dem DC waren etwa 50% Umsatz erreicht. Das Gemisch wurde über eine präparative Kieselgel-Fertigplatte, Laufmittel Toluol/Essigester (9:1), getrennt. 10.4 mg (30%) Ausgangsverbindung wurden zurückerhalten. DC: Toluol/Essigester (9:1). Ausb. 10.9 mg (38%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = 18.9^\circ$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 5.05$  d, 1'-H 5.44 d, 3-H 4.76 m, 4-H 2.48 m, 4'-H 2.59 m, 5-H 5.58 m, 6-H 5.46 m, 7-H 4.85 m, 8-H 4.89 m, 8'-H 4.47 m,  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.36–7.70 m und 7.93–8.15 m;  $J_{1,1'} = 17.6$ ,  $J_{3,4} = 5.6$ ,  $J_{3,4'} = 5.8$ ,  $J_{4,4'} = 14.4$ ,  $J_{4,5} = 6.0$ ,  $J_{4',5} = 3.9$ ,  $J_{5,6} = 5.7$ ,  $J_{6,7} = 3.2$ ,  $J_{7,8} = 8.3$ ,  $J_{7,8'} = 1.9$ ,  $J_{8,8'} = 10.7$  Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  (622.6) Ber. C 69.45 H 4.86 Gef. C 69.51 H 4.84

3,7-Anhydro-6,8-*O*-benzyliden-4-desoxy-*D*-lyxo-oct-2,5-diulosonsäure-ethylester-2-trimethylen-dithioacetal: 100 mg **1** (0.4 mmol) wurden analog der Addition des Dithiolan-Anions mit 1,3-Dithian-2-carbonsäure-ethylester umgesetzt. Eine Säulentrennung war nicht möglich. Durch präparative Schichtchromatographie, Laufmittel Chloroform/*n*-Hexan (2:1) mit 0.3% Methanol, konnte nur das Hauptprodukt rein isoliert werden. Ausb. 98.7 mg (54%), Sirup.  $[\alpha]_D^{28} = -2.8^\circ$  ( $c = 1.2$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3-H δ = 4.57 dd, 4<sub>a</sub>-H 3.19 m, 4<sub>c</sub>-H 2.94 m, 6-H 4.81 d, 7-H 4.73 m, 8<sub>a</sub>-H 3.98 t, 8<sub>c</sub>-H 4.14 dd, CH<sub>3</sub> 1.35 t, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 4.21–4.42 m, S–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>–S 1.77–2.21 m und 2.76–3.45 m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH 5.74 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.33–7.58 m; J<sub>3,4a</sub> = 11.9, J<sub>3,4c</sub> = 2.3, J<sub>4a,4c</sub> = 14.2, J<sub>6,7</sub> = 7.6, J<sub>7,8a</sub> = 10.8, J<sub>7,8c</sub> = 5.5, J<sub>8a,8c</sub> = 11.0, J<sub>CH<sub>2</sub>,CH<sub>3</sub></sub> = 7.0 Hz.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (424.5) Ber. C 56.58 H 5.70 S 15.11 Gef. C 56.49 H 5.58 S 15.02

4,6-*O*-Benzyliden-1,2-didesoxy-1-methylamino-*D*-erythro-hex-1-en-3-ulose (**23**): 100 mg **1** (0.4 mmol) in 3 ml THF wurden mit 0.5 ml 40proz. wäbr. Methylaminlösung versetzt. Nach 25 min war die Reaktion beendet, die Lösung wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und das Produkt aus Ethanol kristallisiert. DC: Ether oder Chloroform/Methanol (9:1). Ausb. 113 mg (100%), Schmp. 141–142°C, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +75.0° (c = 1.1 in CDCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 6.88 dd, 2-H 5.51 d, 4-H, 5-H, 6<sub>a</sub>-H, 6<sub>c</sub>-H 3.52–4.45 m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH 5.55 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.24–7.67 m, N–CH<sub>3</sub> 3.05 d; J<sub>1,2</sub> = 7.3, J<sub>1,NH</sub> = 13.0, J<sub>NH,CH<sub>3</sub></sub> = 5.1 Hz. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 316 nm (4.3).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub> (263.3) Ber. C 63.87 H 6.51 N 5.32 Gef. C 63.51 H 6.60 N 5.27

4,6-*O*-Benzyliden-1,2-didesoxy-1-dimethylamino-*D*-erythro-hex-1-en-3-ulose (**24**): 100 mg (0.4 mmol) **1** in 3 ml THF wurden wie bei **23** mit Dimethylaminlösung behandelt. Ausb. 119.4 mg (100%), Sirup. [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = +59.0° (c = 1.2 in CHCl<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 7.79 d, 2-H 5.53 d, 4-H, 5-H, 6-H, 6'-H 3.53–4.45 m, N–CH<sub>3</sub> 2.85 s und 3.10 s, O–H 4.84 b, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH 5.57 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.26–7.63 m; J<sub>1,2</sub> = 12.7 Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (277.3) Ber. C 64.97 H 6.91 N 5.05 Gef. C 64.68 H 6.74 N 4.93

5-*O*-Acetyl-1-(*N*-acetylmethylamino)-4,6-*O*-benzyliden-1,2-didesoxy-*D*-erythro-hex-1-en-3-ulose (**25**): 50 mg **23** (0.2 mmol) wurden im üblichen Verfahren mit Acetanhydrid/Pyridin während 36 h acetyliert. DC: Ether. Ausb. 66 mg (99%), Schmp. 85.5°, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = –9.0° (c = 0.5 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 8.21 d, 2-H 6.03 d, 4-H 4.37 d, 5-H 5.20 m, 6<sub>a</sub>-H 3.75 t, 6<sub>c</sub>-H 4.41 dd, N–CH<sub>3</sub> 3.09 s, COCH<sub>3</sub> 2.07 s und 2.28 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH 5.59 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.32–7.66 m; J<sub>1,2</sub> = 13.7, J<sub>4,5</sub> = 10, J<sub>5,6a</sub> = 10.7, J<sub>5,6c</sub> = 5.3, J<sub>6a,6c</sub> = 10.3 Hz.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> (347.4) Ber. C 62.24 H 6.09 N 4.03 Gef. C 62.14 H 6.07 N 3.96

5-*O*-Acetyl-4,6-*O*-benzyliden-1,2-didesoxy-1-dimethylamino-*D*-erythro-hex-1-en-3-ulose (**26**): 54 mg **24** (0.2 mmol) wurden im Standardverfahren mit Acetanhydrid/Pyridin acetyliert. DC: Ether. Ausb. 61.6 mg (99%), Sirup, [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = –11.0° (c = 1.2 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 7.71 d, 2-H 5.41 d, 4-H 4.2 d, 5-H 5.16 m, 6<sub>a</sub>-H 3.7 t, 6<sub>c</sub>-H 4.38 dd, N–CH<sub>3</sub> 2.95 b, CO–CH<sub>3</sub> 2.06 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH 5.56 s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.26–7.61 m; J<sub>1,2</sub> = 12.7, J<sub>4,5</sub> = 9.7, J<sub>5,6a</sub> = 10, J<sub>5,6c</sub> = 5.3, J<sub>6a,6c</sub> = 10.7 Hz.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> (319.4) Ber. C 63.94 H 6.63 N 4.39 Gef. C 63.71 H 6.54 N 4.17

1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-*L*-erythro-hex-1-en-3-ulose (**28**): 2.2 g 1,5-Anhydro-2,6-didesoxy-*L*-lyxohex-1-enit (*L*-Rhamnal) (17 mmol) in 200 ml absol. Chloroform wurden mit 22 g Mangandioxid 4 h gerührt. Anschließend wurde filtriert, die Lösung eingengt und das Produkt aus Ether kristallisiert. DC: Essigester/Hexan (1:1), Ausb. 1.4 g (64%), [α]<sub>D</sub><sup>28</sup> = –227° (c = 1.3 in CH<sub>3</sub>OH), Schmp. 86°C (Subl.).

<sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1-H δ = 7.37 d, 2-H 5.44 d, 4-H 3.95 d, 5-H 4.19 ddq, 6-H 1.57 d; J<sub>1,2</sub> = 5.6, J<sub>4,5</sub> = 12.9, J<sub>5,6</sub> = 5.7, <sup>4</sup>J<sub>1,5</sub> = 0.7 Hz. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 262 nm (3.9).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29 Gef. C 56.07 H 6.12

4-*O*-Acetyl-1,5-anhydro-2,6-didesoxy-*L*-erythro-hex-1-en-3-ulose: 1.0 g **28** (7.8 mmol) in 15 ml absol. Pyridin wurde mit 3 ml Acetanhydrid versetzt und 15 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mehrfach mit Toluol

abgezogen. Zur Reinigung wurde über 60 g Kieselgel mit Ether/Hexan (2:1) als Elutionsmittel filtriert, anschließend aus Ether kristallisiert. DC: Ether/Hexan (2:1), Ausb. 1.13 g (85%), Schmp. 62°C,  $[\alpha]_D^{28} = -277.9^\circ$  ( $c = 2.4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 7.33$  d, 2-H 5.44 d, 4-H 5.26 d, 5-H 4.54 ddq, 6-H 1.46 d,  $\text{CO}-\text{CH}_3$  2.19 s;  $J_{1,2} = 5.9$ ,  $J_{3,4} = 12.1$ ,  $J_{5,6} = 6.2$ ,  $^4J_{1,5} = 0.7$  Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (170.2) Ber. C 56.47 H 5.92 Gef. C 56.75 H 5.89

*1-Ethylamino-1,2,6-tridesoxy-L-erythro-hex-1-en-3-ulose* (**29**): Analog der Darstellung von **23** wurden 20 mg **28** (0.16 mmol) und 0.5 ml 40proz. wäßr. Ethylaminlösung eingesetzt. DC:  $\text{CHCl}_3/\text{Methanol}$  (9:1). Rohausb. 27 mg (100%), Sirup. Die Substanz ist leicht zersetzlich, so daß keine befriedigende Analyse erhalten werden konnte. Das Produkt läßt sich jedoch NMR-spektroskopisch wie folgt charakterisieren:

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 6.89$  dd, 2-H 5.1 d, 4-H 4.2 d, 5-H 3.95 m, 6-H 1.22 d,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  3.3 m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  1.08 t, N-H 3.3 b, OH 4.05 b;  $J_{1,2} = 7.3$ ,  $J_{4,5} = 3.7$ ,  $J_{5,6} = 6.3$ ,  $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = 7.3$ ,  $J_{\text{NH}, \text{CH}_2} = 7$ ,  $J_{\text{NH}, 1} = 13$  Hz.

*1-Dimethylamino-1,2,6-tridesoxy-L-erythro-hex-1-en-3-ulose* (**30**): 25 mg **28** (0.2 mmol) wurden wie bei **23** mit Dimethylaminlösung behandelt. Rohausb. 33.8 mg (100%), Sirup. Auch dieses Produkt ist bei Raumtemp. leicht zersetzlich, so daß die Charakterisierung durch die NMR-Daten erfolgt:

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1-H  $\delta = 7.75$  d, 2-H 5.15 d, 4-H 4.23 d, 5-H 3.99 m, 6-H 1.08 d, N- $\text{CH}_3 = 2.91$  b und 3.14 b;  $J_{1,2} = 12.3$ ,  $J_{4,5} = 3.3$ ,  $J_{5,6} = 6.2$  Hz.

[42/78]